تأثير المعالجة الحرارية على خصائص أفلام كبريتيد النحاس المحضرة بتقنية الترسيب بالترذيذ المغنتروني DC

لمى الشب

أستاذ مساعد، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة حلب

الملخص

تم إعداد أفلام رقيقة من CuS على ركائز من الزجاج بتقنية الترسيب بالترذيذ المغنتروني باستخدام التيار المستمر DC عند درجة حرارة الحجرة، حيث رسبت طبقة مكروية من CuS كيميائياً على قرص من النحاس النقي لتكوّن المهبط في عملية الترسيب. تمت دراسة تأثير المعالجة الحرارية عند درجات الحرارة (50,100,150,200)°C على الخواص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة الناتجة.

أكدت أطياف انعراج الأشعة السينية XRD للأفلام المحضرة أن البنية متعددة التبلور سداسية حيث يتغير طور التبلور بتغير درجة الحرارة.

لوحظ ازدياد الامتصاصية عند المعالجة الحرارية كما انزاحت قمم الامتصاص نحو الـ UV للأفلام المعالجة مقارنة مع قمة الامتصاص للفيلم غير المعالج.

دُرست البنية السطحية للعينات المحضرة ولوحظ تناقص الخشونة حتى الدرجة 100°C ثم ازديادها.

الكلمات المفتاحية: كبريتيد النحاس، الكوفيلايت، الترذيذ المغنتروني بالتيار المستمر DC، الخواص الضوئية، AFM

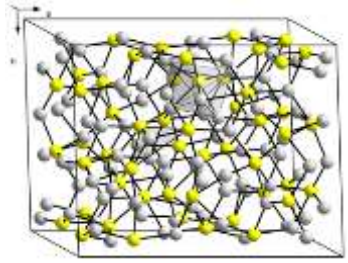
ورد البحث للمجلة بتاريخ 2023/2/27

قُبل للنشر بتاريخ 2023/7/31

1-مقدمة :

أحدثت أنصاف النواقل مؤخراً ثورة في عالم التكنولوجيا [1]، حيث يعتمد عمل أغلب الأجهزة الالكترونيّة الحديثة عليها فهي تمتلك خواص العازل عند درجة حرارة منخفضة وعند ارتفاع درجة حرارتها إلى حد معيّن يصبح لها القدرة على النقل الكهربائي، ممّا أدى إلى بدء أبحاث مكثفة وموّسعة على هذه المواد لإمكانيّة الاستفادة القصوى منها [2].

أحد المواد نصف الناقلة البارزة في هذا المجال هو كبريتيد النحاس [3]، ينتمي كبريتيد النحاس إلى عائلة الكالكوجينات المعدنيّة الانتقاليّة من النوع (II-VI) [4] التي تتكوّن بتفاعل أحد العناصر الانتقاليّة مع أحد عناصر الزمرة السادسة في الجدول الدوري مثل الكبريت أو السيلينيوم أو التيليريوم [5] وهو نصف ناقل نموذجي من النوع p [6]، يوجد في الطبيعة بشكل مسحوق بنّي داكن [5] وله بنية بلوريّة سداسيّة موّضحة بالشكل (1) [5-3]، كما أنّ الفجوة الطاقيّة لمركب كبريتيد النحاس تمّ ايجادها بشكل عام في المجال eV (2.95 – 2.2) .



الشكل (1): البنية البلوريّة لمركب CuS

يمتلك كبريتيد النحاس العديد من الأطوار اعتماداً على نسبة النحاس إلى الكبريت في المركب وهي طور (Cu_2S) digenite وطور ($Cu_{1.75}S$) djurleite) وطور ($Cu_{1.96}S$) anilite وطور (CuS) covellite، هذه الأطوار مستقرة بلورياً في درجة حرارة الغرفة [6].

حظيت المواد نصف الناقلة CuS باهتمام كبير بسبب استخدامها في التطبيقات الالكترونيّة الضوئيّة كما تعتبر مركبات CuS مواد امتصاص جذابة لأجهزة

الخلايا الشمسيّة حيث تستخدم في التحويل الضوئي الحراري photothermal بفضل خصائصها البصريّة المناسبة [4] وهي ذات ناقليّة معدنيّة متميّزة [6]، كما أشارت الدراسات التي أُجريت عليها أنّه يمكن استخدامها في حساسات الغازات [7]، والتحلُّل الضوئي الناتج عن الضوء المرئي لتلوث الأصبغة [8] والصمّام الثنائي غير المتجانس والكاشف الضوئي [9]، وتستخدم في مواد الكاثود لبطاريّات الليثيوم القابلة للشحن [6]، كما يُظهر CuS الناقليّة من النوع P الذي يوّفر للمركب إمكانات ملحوظة لتصميم الوصلات غير المتجانسة. إنّ التطبيقات الواسعة والمهمّة لهذه الأفلام دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضيرها وهي طريقة التبخير الحراري [10]، والطريقة الكهربائية [11]، والتبخير الوميضي [12]، والتبخير الفراغي [13]، والطريقة الكيميائيّة [14]، والترذيذ المغنتروني؛ وهي الطريقة المتّبعة في بحثنا.

من الدراسات التي تمّت في هذا المجال: قام الباحث Zhen ورفاقه عام 2019 بدراسة الأغشية الرقيقة لمركب CuS بطريقة الترذيذ المغنتروني RF بترسيبه على ركائز من السيليكون والكوارتز والميلامين وذلك لتنظيف مياه الصرف الصحي حيث يقوم CuS بتحويل الضوء الممتص إلى حرارة بنسبة 84.4% وخاصة في مجال الأطوال الموجية تحت الحمراء [15].

كما قام الباحث Donghyeok ورفاقه عام 2020 بدراسة الأفلام الرقيقة CuS بطريقة الترذيذ المغنتروني بترددات الراديو (RF) فدرس الخصائص التركيبيّة والضوئية لأفلام النحاس الرقيقة المترسبة تحت ظروف طاقيّة مختلفة wat (-40 100) ولاحظ أنّ شكل وحجم الحبيبات بالكاد تغيّرت تحت هذه الظروف من الطاقة ولاحظ أنّ النفاذيّة قد ازدادت من 50% عند 40 wat إلى 51% عند 80 wat ثم انخفضت إلى نسبة 48% عند 100 wat كما انخفضت الفجوة الطاقيّة من 2.62 eV إلى 2.56 eV مع زيادة قوة الترذيذ [16].

ومن الأعمال أيضاً فقد درس الباحث Sabah ورفاقه عام 2015 تأثير الحرارة على الخواص الكهربائية للأفلام الرقيقة لـ Cu_xS المرسبة على ثلاث أنواع من الركائز؛ الزجاج و Ti واندیوم أكسيد القصدير ITO (وهو تركيبة ثلاثية من الإنديوم

والقصدير والأكسجين بنسب متفاوتة) وذلك باستخدام طريقة البخ بالانحلال الحراري (SPD). بعد ترسيب الأفلام الرقيقة على الركائز عُولجت حرارياً عند درجات حرارة مختلفة (50, 100, 150, 200)°C لمدة ساعة واحدة. كشفت القياسات البنيوية للأفلام المرسبة على الزجاج عن تشكل بلورات سداسية وطوري CuS covellite و Cu_2S chalcocite قبل المعالجة الحرارية وبعدها (عند الدرجة 200°C) مع تغيرات في حجم التبلور، وطور CuS للأفلام الرقيقة فقط بعد التلدين عند الدرجة 50 و 100 و 150°C.

هدف البحث:

تم في هذا العمل إعداد أفلام CuS الرقيقة على ركائز من الزجاج بتقنية الترسيب بالترذيذ المغنتروني باستخدام التيار المستمر DC عند استطاعة ثابتة وكمون ثابت، ودراسة تأثير المعالجة الحرارية على الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة الناتجة.

- **الأجهزة والأدوات المستخدمة**

_ جهاز توضع الأفلام الرقيقة (Auto 500 vacuum coater, HHV) يحوي ثلاث أنواع مختلفة من الأفلام الرقيقة على التوالي .

_ جهاز الانعراج ray unit-X (KG .& Co PHYWE Systeme GmbH).

_ جهاز قياس الطيف VIS-UV (2550-Scinco UV)

_ جهاز مجهر القوة الذرية Microscopy Atomic Force AFM

_ فرن تسخين حراري Convection heating oven .

مواد وطرائق البحث Materials and methods :

- **تحضير الأفلام الرقيقة CuS**

رسبت الأفلام الرقيقة على ركائز من الزجاج بتقنية الترسيب بالترذيذ المغنتروني للتيار المستمر DC باستخدام جهاز الترسيب (Vacuum 500 Auto Coater, HHV). استعمل قرص من النحاس (Cu) عالي النقاوة 99.99% كهدف (Target) بقطر يساوي 76.2mm وسماكة مقدارها 4mm.

تم ترسيب كبريتيد النحاس على الهدف المصنوع من النحاس بطريقة كيميائية حيث تم تنشيط ذرات النحاس على السطح العلوي للهدف بمحلول كلور الهيدروجين تم ترسيب كبريتيد النحاس على الهدف المصنوع من النحاس بطريقة كيميائية حيث تم تنشيط ذرات النحاس على السطح العلوي للهدف بمحلول كلور الهيدروجين:

$$Cu + 2HCl \rightarrow (Cu^{+2} + 2Cl^{-}) + H_2$$

من ثم نقع الهدف بمحلول كبريتيد الصوديوم حتى تمام التفاعل ليتشكل كبريتيد النحاس على الطبقة السطحية للهدف بسماكة مكروية وفق المعادلة التالية:

$$(Cu^{+2} + 2Cl^{-}) + (2Na^{+} + S^{-2}) \rightarrow CuS + 2NaCl$$

غُسل الهدف جيداً بالماء المقطر لإزالة ملح كلوريد الصوديوم، واستعمل هذا الهدف كمهبط أثناء عملية الترذيذ.

تم تنظيف الشرائح الزجاجية قبل الترسيب بواسطة الإيتانول ثم الماء المقطر ثم بتيار غازي لضمان التجفيف.

أجريت تخلية للحجرة للوصول إلى الضغط المطلوب للترسيب وهو mbar 5.01×10^{-6} . ثُبتت درجة حرارة الركيزة عند درجة حرارة الحجرة، وكانت المسافة بين الهدف والعينة خلال عملية الترسيب 15cm، أدخل غاز الأرغون (Ar) كغاز ترذيذ حيث تم ضبط تدفق الأرغون على 1sccs (Standard cubic centimeters per second). بلغ ضغط العمل خلال فترة الترسيب مابين ($2\text{-}3\times10^{-2}$mbar). تم البدء بعملية ترسيب الفيلم الرقيق بتطبيق تيار كهربائي مستمر DC مقداره 1000mA عند فرق كمون 800V، ومدة الترذيذ مقدارها 15min لجميع العينات.

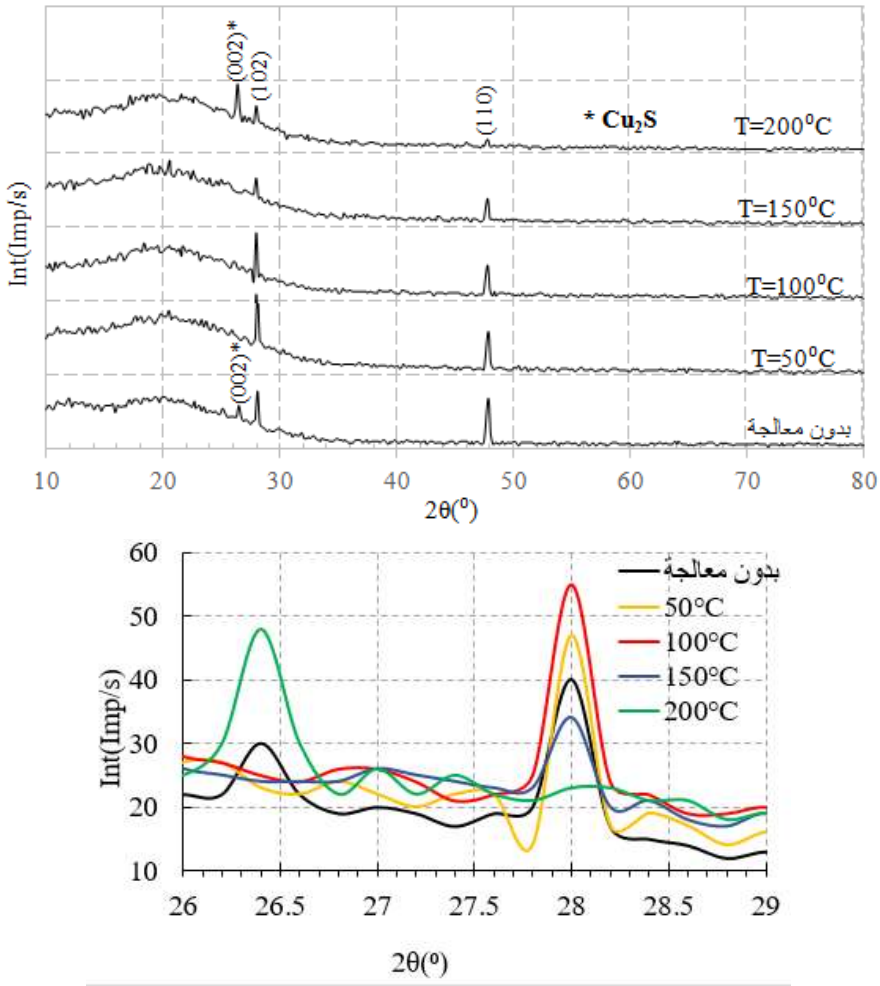
تم تنظيف الهدف من كبريتد النحاس بعد كل ترسيب وإعادة التفاعل الكيميائي للبدء بعملية ترذيذ جديدة.

تم تحضير 5 أفلام حيث ترك الفيلم الأول بدون معالجة حرارية بينما سخنت 4 منها في فرن حراري لدرجات حرارة °C(50, 100,150,200) لمدة ساعة.

النتائج والمناقشة:

- **طيف انعراج الأشعة السينية XRD:** تم دراسة طيف انعراج الأشعة السينية باستخدام جهاز الانعراج المزود بمصعد من النحاس Cu حيث Kα (λ=1.5418 A°). يبين

الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية ضمن المجال 2θ=10-80° لأفلام كبريتيد النحاس المرسبة على ركائز زجاجيّة بدون تسخين وعند درجات حرارة C° (50, 100,150,200) .



الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية XRD للأفلام الرقيقة لكبريتيد النحاس

أظهرت النتائج أنّ المادة ذات تركيب متعدد التبلور وبنية سداسية، حيثُ يوّضح الطيف (بدون معالجة) اتجاهين (102) و (110) عند الزاويتين (2θ=28, 47.8deg) على الترتيب يشيران إلى طور الكوفيلايت CuS وذلك بالمقارنة مع البطاقة المرجعية JCPDS(00-001-1281) واتجاه (002) عند الزاوية

(2θ=26.4deg) يعود إلى طور الكالكوسيت Cu_2S بالمقارنة مع البطاقة JCPDS (26-1116).

يشير طيف الانعراج للفيلم المعالج عند 50°C إلى شدة أعلى وتوجه مفضل هو (102) لطور الكوفيلايت فقط مع اختفاء طور الكالكوسيت ونلاحظ أنّ الشدة تنخفض مع زيادة درجة الحرارة حتى الدرجة 200°C ، كما أنّ هناك تغيير في بعض اتجاهات البلورة عند التسخين للدرجة 200 حيث انخفض طور CuS وازداد طور Cu_2S كما هو موّضح بالشكل (2).

استناداً إلى طيف انعراج الأشعة السينية وبالاعتماد على قانون براغ Brug Low تم حساب المسافة بين المستويات البلورية d_{hkl} وفق الاتجاه *hkl* للأطوار الثلاثة الملاحظة وذلك من العلاقة (1):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad (1)$$

حيث: θ زاوية الانعراج و n رتبة الانعراج، و λ طول موجة الأشعة السينية المستخدم وبالتالي فإن: $d_{102} = 1.90A^0$ و $d_{110} = 3.186A^0$ و $d_{002} = 3.376A^0$.

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية باستخدام العلاقة (2) التي تعطي المسافة بين المستويات المتوازية بدلالة ثوابت الشبكة البلورية للبنية السداسية [15]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (2)$$

بالاعتماد على جملة العلاقتين (1) و (2) وعلى قمم الانعراج (102) و (110) في طيف الأشعة السينية للشكل (2) تم ايجاد ثوابت وحدة الخلية (a=b=3.186°A & c=3.71°A).

أما حجم التبلور D فيمكن تعيينه وفق علاقة ديباي شرر باستخدام العلاقة (3):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (3)$$

حيث β عرض منتصف الشدة لقمة الانعراج الموافقة للمستوي *hkl* حيث يتم حسابها بتحديد بداية ونهاية منتصف قمة الإنعراج *hkl* ثم حساب الفرق بينهما وتحويل الناتج إلى الراديان [17]، و k ثابت 0.94 =k في حال الجسيمات الكروية، و θ زاوية الانعراج الموافقة للمستوي *hkl* عند أعلى شدة انعراج.

تم حساب انفعال الشبكة البلورية ε وكثافة الانخلاعات δ في الشبكة البلورية (والتي تعرَّف بأنها طول خطوط الانخلاعات في واحدة الحجم من المادة) من المعاملات البلورية التي تم استخلاصها من طيف الانعراج السابق باستخدام العلاقتين (4) و(5):

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \qquad (4)$$

$$\delta = \frac{n}{D^2} \qquad (5)$$

حيث n عامل يعادل الواحد وذلك بغية الحصول على أدنى قيمة لكثافة الانخلاعات [17]. وُضعت النتائج في الجدول (1)

جدول (1) عوامل الشبكة البلورية من أجل التوجه (102)

العينة	β(rad)	$D(A^0)$	$\varepsilon * 10^{-4}$	$\delta*10^{16}/(m)^2$
بدون معالجة	0.0105	142.30	25.46	49.39
T=50°C	0.00524	285.14	12.71	12.30
T=100°C	0.00349	428.11	8.46	5.46
T=150°C	0.00611	244.54	14.82	16.72
T=200°C	0.00698	214.06	16.91	21.82

نلاحظ أن حجم التبلور يحقق أكبر قيمة عند 100°C وذلك من أجل الاتجاه (102)، مما يدل على زيادة توجه الأيونات المقتلعة في هذا الاتجاه وتراكمها، كما نلاحظ تناقص انفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات بزيادة درجة الحرارة حتى 100°C لتبدأ مرة أخرى بالتزايد حتى الدرجة 200°C، حيث تعطي قيمة كثافة الانخلاعات مزيداً من المعلومات حول مقدار العيوب في الأفلام مما يدل على أنّ أفضل درجة تسخين هي 100°C.

بالنسبة لطور الكالكوسيت ذو النتائج الموضحة بالجدول (2) فإن حجم التبلور يزداد مع تناقص كثافة الانخلاعات وانفعال الشبكة وبالتالي تتناقص العيوب البلورية لهذا الطور مع التسخين للدرجة 200°C.

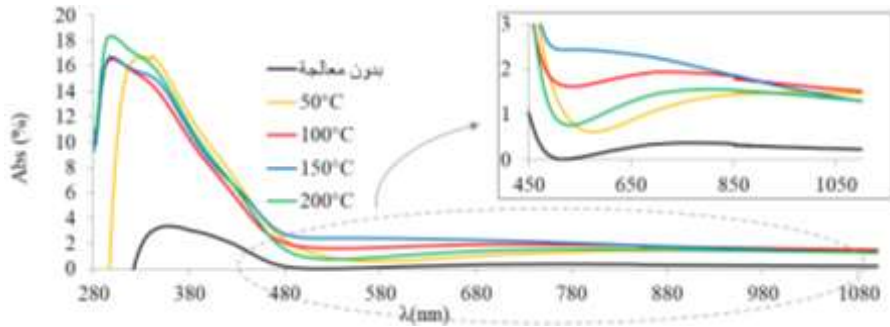
جدول (2) مقاس التبلور وانفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات عند التوجه (002)

العينة	β(rad)	$D(A^0)$	$\varepsilon * 10^{-4}$	$\delta*10^{16}/(m)^2$
بدون تسخين	0.00697	213.58	16.90	21.92
$T=200^0C$	0.00436	341.43	10.57	8.58

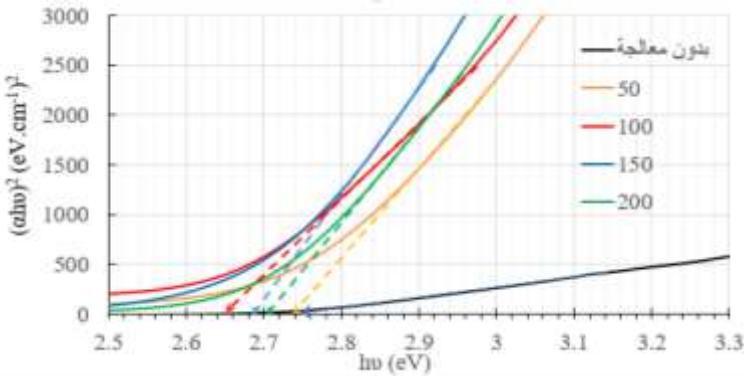
- **الخصائص الضوئية:**

1- مطيافية الـ UV (الفجوة الطاقية E_g):

تمت دراسة الخصائص الضوئية للأفلام الرقيقة باستخدام مطياف UV-VIS ضمن مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وجزءً من تحت الحمراء القريبة. يظهر الشكل (3) أطياف الامتصاص في المجال nm (280-1080). نلاحظ تزايد امتصاصية الأفلام بشكل عام نتيجة المعالجة الحرارية مقارنة بالفيلم غير المعالج، مما يدل على أن المعالجة الحرارية عموماً تعطي أفلاماً جيدةً لاستخدامها في الخلايا الشمسية كطبقة ماصة للضوء.



الشكل (3) أطياف الامتصاصية لأفلام CuS عند معالجات حرارية مختلفة.



الشكل (4) أطياف الامتصاصية لأفلام CuS عند معالجات حرارية مختلفة.

كما نلاحظ انزياح قمم الامتصاص نحو الـ UV للأفلام المعالجة مقارنة مع قمة الامتصاص للفيلم غير المعالج.

تُعرف الفجوة الطاقية بأنها الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ

إلى حزمة الناقلية، تم حساب هذه الطاقة الخاصة بالانتقالات الإلكترونية المسموحة للعينات المحضرة من خلال نموذج Tauc [18] انطلاقاً من رسم منحني تغيرات $(h\upsilon\alpha)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\upsilon$) بالنسبة للفجوة الطاقية المباشرة كما في الشكل (4) وتم ترتيب النتائج في الجدول(3):

جدول (3) قيم الفجوة الطاقية المباشرة وغير المباشرة مع تغيرات درجات الحرارة

	بدون معالجة	50°C	100°C	150°C	200°C
Eg(eV)	2.755	2.75	2.65	2.685	2.7

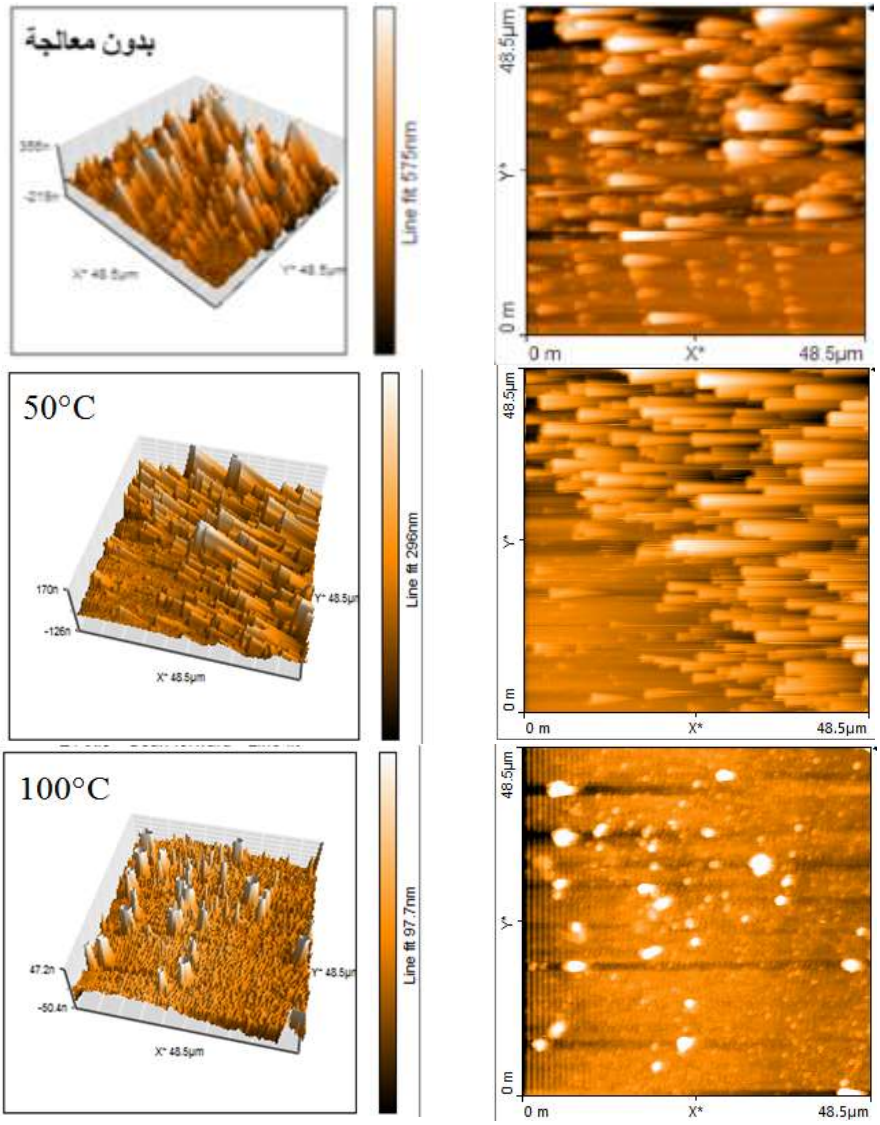
تبيّن تناقص الفجوة الطاقية مع زيادة درجة الحرارة حتى الدرجة 100°C ممّا يدل على أنّ العيوب البلورية انخفضت عند المعالجة الحرارية مع تحسن في التبلور للعينات وهذا يتوافق مع النتائج في الجدول (2) أما بعد الدرجة 100°C أظهرت النتائج ازدياداً في الفجوة الطاقية للغشاء المعالج حرارياً وبالتالي نقصان ارتفاع عصابة الناقليّة وارتفاع عصابة التكافؤ ويعود ذلك إلى تغيُّر في كثافة حاملات الشحنة في نصف الناقل، ممّا يؤدي إلى زيادة الناقليّة الضوئيّة، وهذا يدل على ازدياد العيوب البلورية وتفسير ذلك يعود إلى تناقص معدّل الحجم الحبيبي D بارتفاع درجة الحرارة .

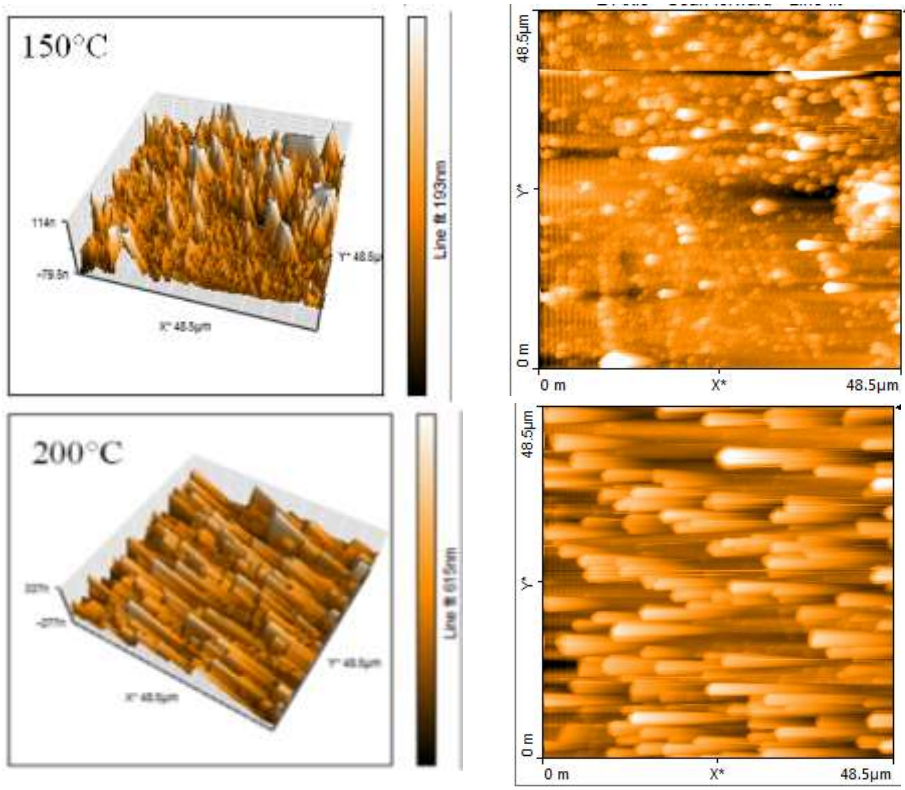
2-البنية السطحية AFM :

باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) أخذت صور للبنية السطحية ثنائية وثلاثية الأبعاد للأفلام الخمسة المحضرة بدون معالجة حرارية وعند درجات حرارة مختلفة (50, 100, 150, 200)°C ورتبت الصور في الشكل (5).

نلاحظ من الشكل أنّ للأفلام الرقيقة بعد التسخين الكثير من التكتلات ، وقطر الحبيبات يتناقص عند الدرجة 100 ممّا أدى إلى ازدياد نسبة السطح إلى الحجم كما تبيّن لنا تناقص خشونة السطح (وهي الانحراف عن متوسط الارتفاعات) مع ارتفاع درجة الحرارة حتى 100°C ومن ثمّ ازدادت بعد هذه الدرجة ممّا يدل على ازدياد العيوب البلوريّة كما تبيّن معنا سابقاً، يوّضح الجدول (4) ذلك.

كما أنّ سبب الزيادة في خشونة السطح هو أنّ المعالجة الحراريّة بعد الـ 100°C تؤدي إلى أكسدة وتكتل واضحين كما أنّ هناك إمكانيّة لتشكُّل Cu_2So_4 و CuO الذي يؤدي إلى زيادة المقاومة وهذا يتوافق مع الدراسات المرجعية [18-20].


بدون معالجة
Line fit: 575nm
48.5µm
Y*
0 m
X*
48.5µm
50°C
Line fit 296nm
170n
-126n
X* 48.5µm
Y* 48.5µm
100°C
Line fit 97.7nm
47.2n
-50.4n



الشكل (5) صور AFM للأفلام عند درجات حرارة مختلفة

جدول (4) خشونة السطح عند درجات حرارة مختلفة

	بدون معالجة	50°C	100°C	150°C	200°C
خشونة السطح S_a (nm)	70.998	30.549	9.068	23.308	65.756
قطر الحبيبة (µm)	1.5	1.13	127	1.52	2

الاستنتاجات:

تمت دراسة تأثير المعالجة الحرارية على الخواص البنيوية والسطحية والضوئية للأفلام المحضرة بتقنية الترذيذ المغنتروني بالتيار المستمر DC .

أظهرت النتائج أنّ المادة ذات تركيب متعدد التبلور وبنية سداسية، وظهور طورين الكوفيلايت والكالكوسيت عند 50°C يختفي طور الكالكوسيت مع زيادة درجة الحرارة ليظهر عند الدرجة 200°C . حقق حجم التبلور أكبر قيمة عند 100°C وذلك من أجل الاتجاه (102)، كما تناقص انفعال الشبكة البلورية وكثافة الانخلاعات بزيادة درجة الحرارة حتى 100°C.

المعالجة الحرارية عند الدرجة °100 أعطت أفضل امتصاصية وأصغر فجوة طاقية (2,65eV) كما تناقصت خشونة السطح عند هذه الدرجة .

المراجع :

1. Marius Grundmann, 2010,"The physics of semicondactors" Third Edition , University Leipzig , Germany.

2. وردة بن علي صبرين بولوش 2018 " تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم CdS المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي CBD " جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي ، الجزائر.

3. Suganthi Nachimuthu ,Karthik Kannan, S. Thangavel, K. Gurushankar, 2022, " Electrochemical and magnetic properties of 3D porous NiS/CuS nanocomposites " Bharathidasan University, India, South Korea , .
4. Mehmet Isik, Makbule Terlemezoglub, Nizami Gasanly, Mehmet Parlak, 2022, " Structural, morphological and temperature-tuned bandgap characteristics of CuS nano-flake thin films " ,Atilim University , Middle East Technical University, Ankara, Turkey .

5. سليم عزاره حسين , عامره صالح هادي 2017 " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد النحاس CuS بطريقة الانحلال بالرش الكيميائي الحراري " جامعة القادسية.

6. Donghyeok Shin, SangWoon Lee, Dong Ryeol Kim, Joo Hyung Park, Yangdo Kim ,Woo-Jin Choi , Chang Sik Son, Young Guk Son, and Donghyun Hwang, 2020 " Effect of RF Power on the Properties of Sputtered-CuS Thin Films for Photovoltaic Applications " ,Pusan National University, Silla University , Kore.
7. X.W. Chen, T. Wang, J. Shi, W. Lv, Y.T. Han, M. Zeng, J.H. Yang, N.T. Hu, Y.J. Su, H. Wei, Z.H. Zhou, Z. Yang, Y.F. Zhang, 2022, A novel artificial neuron-like gas sensor constructed from CuS quantum dots/Bi2S3 nanosheets, Nano-Micro Lett. 148.
8. Y.Y. Cui, C.C. Lin, M.K. Li, N.L. Zhu, J.J. Meng, J.T. Zhao, 2022, CuWO4/CuS heterojunction photocatalyst for the application of visible-light-driven photodegradation of dye pollutions, J.Alloy. Compnd. 893-162181.
9. S. Deb, P.K. Kalita, 2021, Green synthesis of copper sulfide (CuS) nanostructures for heterojunction diode applications, J. Mater. Sci. Mater. El. 32 24125-24137.

10. K. L. Chopra, 1969, "Thin Films Phenomena", Mc Graw - Hill, New York.
11. A.Mondal,T. K. Chaudhuri & P. Pramanik , 1983, Solar Energy Materials , Vol. 7 , pp. 431-438 .
12. C. A. Neugebaur, S.D. Sathaye , and A. Sinha , 1959, "S tructure and Properiies of Thin Films", John Wiley & Sons, New York.
13. L. Eckertov, 1977, "Physics of Thin Films", Plenum Press, New York.
14. K. L. Chopra, & I. J. Kaur, 1983 "Thin Films Device Application", Plenum Press, New York.
15. Zhen Quan Cavin Ng, Ashutosh Rath , Andrew T. S. Wee , Stephen J. Pennycook , and Daniel H. C. Chua, 2019, "From Thin Films to Nanopillars : Tunable Morphology of Covellite via Radio Frequency Magnetron Sputtering for Cost - Effective Photothermal Vaporization " American Chemical Society.
16. Donghyeok Shin, SangWoon Lee, Chang Sik Son ,Young Guk Son, and Donghyun Hwang, 2020, "Structural and Optical Properties of CuS Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering" Pusan National University, Busan 46241, Korea.
17. El Kissani, H. Ait Dads, 2018,"A facile route for synthesis of cadmium sulfide thin films",Thin Solid Films 664 .
18. Yunbin He, Wilhelm Kriegseis, 2002, (001)- Textured Cu2S Thin Films Deposited by RF Reactive Sputtering, Japanese Journal of Applied Physics 41(7A):4630
19. Niklas Larsson ,muhammet S. Toprak , Yichen Zhao , Abhilash Sugunan, 2013, "Opical and Structural Properties of CuxS Quantum Dots Concerning H2O/Ethanol Solvent Ratio " ,KTA , ICT School, Functional Materials Division.
20. Fayroz A. Sabah, Naser M. Ahmed, Z. Hassan, Hiba S. Rasheed, 2015," Effect of Annealing on the Electrical Properties of CuxS Thin Films", Al-Mustansiriya University, Baghdad, IRAQ.